

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年11月24日 (24.11.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/112155 A1

- (51)国際特許分類⁷: H01M 6/06, 4/06, 4/42, 4/62, 12/06
(21)国際出願番号: PCT/JP2005/004782
(22)国際出願日: 2005年3月17日 (17.03.2005)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2004-143430 2004年5月13日 (13.05.2004) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSHISHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 島村治成 (SHIMAMURA, Harunari). 高村侯志 (TAKAMURA, Koshi). 小柴信晴 (KOSHIBA, Nobuharu).
(74)代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

(54)Title: ALKALINE BATTERY

WO 2005/112155

(54)発明の名称: アルカリ電池

(57)Abstract: Disclosed is an alkaline battery which comprises a negative electrode having a negative electrode mix which includes a zinc alloy containing at least aluminum as the active material, an alkaline electrolyte solution, and a positive electrode. The alkaline electrolyte solution contains an aqueous solution of KOH, and LiOH and an aluminum compound dissolved in the aqueous KOH solution. This alkaline battery is excellent in high-rate discharge characteristics.

(57)要約: 本発明のアルカリ電池は、少なくともアルミニウムを含有する亜鉛合金を活物質として含む負極合剤を有する負極、アルカリ電解液、および正極を備え、前記アルカリ電解液が、KOH水溶液、および前記KOH水溶液に溶解したLiOHとアルミニウム化合物を含む。高率放電特性に優れたアルカリ電池を提供する。

明 細 書

アルカリ電池

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ乾電池、空気電池などのアルカリ電池に関するもので、特にそのアルカリ電解液を改良してガス発生の防止と高率放電特性の向上を図るものである。

背景技術

[0002] 従来から負極活物質に亜鉛または亜鉛合金を用いたアルカリ電池では、前記活物質がアルカリ電解液中で腐食し、水素ガスが発生するという問題があった。そして、このガスが電池内部に蓄積すると、電池内圧が上昇し、電解液が外部へ漏洩するという不都合があつた。

[0003] この問題を解決するために種々の技術が検討されている。特許文献1には、水酸化リチウムを電解液中に含有させることで、活物質粉末の表面と電解液との反応性を低下させてガス発生量を低減することが開示されている。

特許文献1:特開平2000-82503号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、少なくともアルミニウムを含有する亜鉛合金は、アルカリ電解液にLiOHを添加しても、アルミニウムの電解液への溶出が大きく、LiOH添加による亜鉛のガス発生を抑制する効果を發揮せず、電池の高率放電特性が低下するという問題があつた。LiOHを添加することによりガス発生が抑制されるのは、放電時に生成されるZn(OH)₄²⁻が活物質表面で不働態膜に変化するのを抑制し、代わりにZn、OおよびKを含む導電性の被膜を形成することによると考えられている。しかし、負極活物質にアルミニウムを含む亜鉛合金を用いた場合は、合金中のアルミニウムが電解液中に溶解する際に、前記の導電性の被膜の一部が破壊されて亜鉛合金が表面に露出するので、ガス発生を十分に抑制できない。その結果、不働態被膜による抵抗の増加となつて放電特性、とくに高率放電特性が著しく低下する。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記の課題を解決するために、本発明は、少なくともアルミニウムを含有する亜鉛合金を活物質として含む負極合剤を有する負極、アルカリ電解液、および正極を備えたアルカリ電池において、前記アルカリ電解液がLiOHとアルミニウム化合物を溶解しているKOH水溶液からなることを特徴とするものである。
- [0006] この構成により、負極活物質中からアルミニウムが電解液中に溶出することを抑制することができ、電解液中のLiOHによる放電により生成される $Zn(OH)_4^{2-}$ が活物質表面上へZnOとして析出するのを防止する効果を発揮させることができる。すなわち、電解液中に添加されたLiOHは、放電時に亜鉛合金の表面に不働態被膜(ZnO)が生成するのを抑制し、代わりにZn、OおよびKを含む導電性の被膜を生成する。一方、アルミニウム化合物は、亜鉛合金中のアルミニウムが電解液中に溶出するのを抑制する。これらによって、電池の放電特性、とくに高率放電特性を向上させることができる。
- [0007] 負極合剤中におけるLiOHおよびアルミニウム化合物の量は、負極合剤全体量に対して、それぞれ0. 1wt%未満および0. 001wt%未満であると、亜鉛合金中からのアルミニウムの溶出を抑止する効果がなく、LiOH添加による効果の発揮が期待できない。また、LiOHおよびアルミニウム化合物の量が、負極合剤全体量に対して、それぞれ2wt%および0. 2wt%を超えると、二酸化炭素等の影響により、管理状況により電解液のpHをロット間で一定に保つことが困難になってくる。
- [0008] そこで、LiOHやアルミニウム化合物の添加効果を発揮させ、電池の放電特性、とくに高率放電特性を向上させためには、負極合剤中の電解液に含まれるLiOHおよびアルミニウム化合物の量が、それぞれ負極合剤全体に対して0. 1～2wt%の範囲および0. 001～0. 2wt%の範囲であることが好ましい。ここで、負極合剤とは、活物質の亜鉛合金および電解液の混合物であり、電解液がゲル化されているときはゲル化剤をも含む。
- [0009] さらに、活物質である亜鉛合金の重量に対する全電解液(負極合剤に含まれる電解液のみでなく、電池全体に含まれている電解液を意味する。)の重量比を0. 1より小さくすると、前記亜鉛合金の周囲の $Zn(OH)_4^{2-}$ の濃度が急激に上昇し、添加効果

が現れず、電池の高率放電特性は低下する。また、この重量比を2より大きくすると、負極合剤中で電解液の占める割合が大きくなりすぎる結果、負極合剤中の活物質粉末の量が減り、電池容量の低下させてしまう。そこで、負極の合剤中における亜鉛合金に対する全アルカリ電解液の重量比は、0.1～2の範囲であることが好ましい。

- [0010] 亜鉛合金の組成としては、アルミニウム以外に、水素過電圧の大きなビスマス、インジウム、カルシウム、錫、および鉛からなる群より選択される元素を含有させれば、さらなるガス発生を抑制する効果がある。
- [0011] また、添加されるアルミニウム化合物としては、例えば $\text{Al}(\text{OH})_3$ やアルミン酸塩など、アルカリ水溶液に可溶なものが挙げられる。電解液中ではアルミン酸イオン($\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})^{3-}$ 等)として存在すると考えられる。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、亜鉛合金と電解液との関係を最適にできて、電池の耐漏液性と高率放電特性の両特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の実施の形態1にかかるアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図である。

[図2]本発明の実施の形態2にかかる空気電池の一部を断面にした正面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

実施の形態1

アルカリ乾電池の構成について、一部を断面にした正面図を示す図1を用いて説明する。

電池ケース1の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤2、セパレータ4およびゲル状負極合剤3が収容されている。電池ケース1は、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースなどを用いることができる。電池ケース1の内面には、複数個の正極合剤2が密着した状態で収容されている。正極合剤2のさらに内側にはセパレータ4が配され、さらにその内側にゲル状負極合剤3が充填されている。

- [0015] 正極合剤2は次のようにして作製される。まず、二酸化マンガンと黒鉛と電解液とを

、重量比90:6:1の割合で混合し、得られた混合物を充分に攪拌した後にフレーク状に圧縮成形する。ついで、フレーク状の正極合剤を粉碎して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10～100メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤2を得る。4個の正極合剤2を電池ケース1内に挿入し、加圧治具によって正極合剤2を再成形して電池ケース1の内壁に密着させる。

- [0016] 上記のようにして電池ケース1内に配置された正極合剤2の中央に、有底円筒形のセパレータ4を配置し、セパレータ4内へ所定量のアルカリ電解液を注入する。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末とを含むゲル状の負極合剤3をセパレータ4内へ充填する。ゲル状負極合剤3には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1重量部、アルカリ電解液33重量部、ならびに66重量部の亜鉛合金粉末を用いる。また、セパレータ4は、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比7:10の割合で混抄した厚さ $220\mu\text{m}$ の不織布を用いる。このセパレータの密度は0.30g/cm³、セパレータを構成する繊維の纖度は0.3デニールである。なお、繊維の比率はこれに限られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。
- [0017] 続いて、負極集電子6をゲル状負極合剤3の中央に差し込む。負極集電子6には、ガスケット5および負極端子を兼ねる底板7を一体に組み合わせてある。そして、電池ケース1の開口端部を、ガスケット5の端部を介して、底板7の周縁部にかしめつけ、電池ケース1の開口部を封口する。最後に、外装ラベル8で電池ケース1の外表面を被覆する。
- [0018] 電解液としては、KOHを水に溶解したアルカリ電解液を用いる。アルカリ電解液のKOH濃度は、30wt%から45wt%である。電解液中には、亜鉛の自己放電を抑制するためにZnOを溶解させてもよく、その溶解量は各アルカリ濃度に対し、飽和するまでの範囲である。電解液には、水素ガスの発生を抑制するために、有機防食剤を分散させても良い。負極合剤に含ませるLiOHおよびアルミニウム化合物は、それぞれ電解液に0.34～7.0wt%および0.0034～0.070wt%の濃度で添加するのが好ましい。
- [0019] 有機防食剤は、水素発生を抑制するものであれば何でもよく、例えば、フルオロア

ルキルポリオキシエチレン(商品名:サーフロン#S-161)等が挙げられる。また、電解液がゲル化状態であっても良い。ゲル化剤は、アルカリ電解液とゲル化するものであれば、何でもよく、ポリアクリル酸ナトリウム以外に、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、キトサンゲル、またはそれらをベースに重合反応、架橋度、分子量を変化させたもの等が挙げられる。

[0020] 亜鉛合金の形状は、粉末、その粉末を焼結した多孔体、または板等が有効である。亜鉛合金粉末は、各元素組成の所定量を原料にアトマイズ法を用いて合成し、それを分級して得られる。亜鉛合金中のZn以外の元素としては、Al、またはAlに加えてB i、In、Ca、Sn、およびPbからなる群より選択される少なくとも1つが挙げられる。亜鉛合金中のZn以外の元素の適當な含有量は、20～5000ppmである。

[0021] 亜鉛合金粉末を焼結した多孔体亜鉛合金の作製方法としては、亜鉛合金粉末をペレット状に成形した後、またはホットプレスで、還元雰囲気中において350～500°Cの範囲内で焼結して作製する。

板状の亜鉛合金は、塊状の亜鉛合金をロールプレス等を用いて、板状とする。この板の厚みは、電池ケースに合わせて調整され、任意である。板の表面は、平滑なもの、パンチング加工して凹凸を有するもの、さらには表裏に貫通する開孔を有するものなどである。

[0022] 実施の形態2

空気電池の構成について、図2を用いて説明する。図2は空気電池の一部を断面にした正面図である。図2は組み立て直後の構造を示すものであって、放電に伴い負極の亜鉛が酸化亜鉛に変化すると、その体積膨張により、空気拡散室16のスペースは空気拡散紙15によってのみ占められる大きさになる。

11は正極端子を兼ねるケースであり、底部にはセパレータ12、空気極13および撥水膜14が収容されている。これらの下方には空気拡散紙15を収納するための空気拡散室16を有する。撥水膜14は、空気極13への酸素供給と電解液の電池外部への漏液を防止する。空気拡散紙15は、ケース11の底面に設けられた空気孔17からケース内へ導入される空気を均一に拡散させる。

[0023] 負極端子を兼ねる封口板18は、亜鉛合金粉末および電解液からなる負極合剤19を収容し、周縁部にはリング状の絶縁ガスケット20を装着している。この封口板をケース11に組み合わせ、ケース11の端部を絶縁ガスケット20を介して封口板に締め付けることにより発電要素を密封する。ケースの外底面に貼付されたシール紙21は、電池未使用時に空気孔17を封じて空気の侵入を遮断し、自己放電による電池の劣化を防止するためのものである。空気極13は、二酸化マンガンなどの金属酸化物、黒鉛、活性炭およびフッ素系結着剤を主成分とする触媒組成物をネット状の集電体に圧着することにより構成される。

実施例

[0024] 次に、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》

実施の形態1および2に示したような単3型アルカリ乾電池およびコイン型PR2330タイプの空気電池を作製し、それらの特性を評価した。

ここで、負極の亜鉛合金は、表1に示すように、Al、またはAlと、Bi、In、Ca、Sn、およびPbからなる群より選択される1種以上の元素を含む合金で、その形態は、粉末、焼結多孔体および板の3種である。また、電解液は、表2に示すように、LiOHおよび Al(OH)_3 を各種の割合で添加した34wt%のKOH水溶液を用いた。この電解液は、1.5wt%のZnOを溶解している。負極亜鉛合金中のAl他の元素の含量は以下のとおりである。

Al; 5~70ppm、Bi; 50~400ppm、In; 100~800ppm、Ca; 2~50ppm、Sn; 10~400ppm、Pb; 2~50ppm。

[0025] [表1]

材料	亜鉛への添加元素	亜鉛形態
A1	Al	粉末
A2	Al, Bi	粉末
A3	Al, In	粉末
A4	Al, Ca	粉末
A5	Al, Sn	粉末
A6	Al, Pb	粉末
A7	Al, Bi, In	粉末
A8	Al, In, Ca	粉末
A9	Al, Sn, Pb	粉末
A10	Al, Bi, In, Ca	粉末
A11	Al, Bi, In, Sn	粉末
A12	Al, Bi, In, Pb	粉末
A13	Al, Bi, In, Ca, Sn	粉末
A14	Al, Bi, In, Ca, Sn, Pb	粉末
B1	Al	焼結多孔体
B2	Al, Bi	焼結多孔体
B3	Al, In	焼結多孔体
B4	Al, Ca	焼結多孔体
B5	Al, Sn	焼結多孔体
B6	Al, Pb	焼結多孔体
B7	Al, Bi, In	焼結多孔体
B8	Al, In, Ca	焼結多孔体
B9	Al, Sn, Pb	焼結多孔体
B10	Al, Bi, In, Ca	焼結多孔体
B11	Al, Bi, In, Sn	焼結多孔体
B12	Al, Bi, In, Pb	焼結多孔体
B13	Al, Bi, In, Ca, Sn	焼結多孔体
B14	Al, Bi, In, Ca, Sn, Pb	焼結多孔体
C1	Al	板
C2	Al, Bi	板
C3	Al, In	板
C4	Al, Ca	板
C5	Al, Sn	板
C6	Al, Pb	板
C7	Al, Bi, In	板
C8	Al, In, Ca	板
C9	Al, Sn, Pb	板
C10	Al, Bi, In, Ca	板
C11	Al, Bi, In, Sn	板
C12	Al, Bi, In, Pb	板
C13	Al, Bi, In, Ca, Sn	板
C14	Al, Bi, In, Ca, Sn, Pb	板

[0026] 各電池を、20°C、相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、空気電池は160mA、アルカリ乾電池は1Aの電流で放電して、放電容量C1(mAh)を求めた。また、各電池の負極のZn重量から、理論容量C2(mAh)を計算した。放電容量C1の理論容量C2に対する比率P(%)を下式(1)に基づき算出して、各電池の高率放電特性を評価した。Pの値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い電池である。また、空気電池は3mA、アルカリ乾電池は50mAの電流で放電して電池容量を求めた。これらの結果を表2に示す。以下の表2および表3におけるLiOHおよびAl(OH)₃のwt%は、負極合剤中の割合を示している。

$$P(\%) = (C1 / C2) \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

[0027] [表2]

材料	電解液の添加物		空気電池		アルカリ乾電池	
	LiOH (wt%)	Al(OH) ₃ (wt%)	P(%)	放電容量 (mAh)	P(%)	放電容量 (mAh)
A1	0	0	45	855	46	2223
A2	0.01	0.0001	62	865	63	2249
A3	0.05	0.0005	64	875	65	2275
A4	0.08	0.0008	65	899	66	2337
A5	0.1	0.001	91	920	93	2392
A6	0.2	0.005	93	925	95	2405
A7	0.8	0.01	91	922	93	2397
A8	1	0.05	92	919	94	2389
A9	1.3	0.1	89	930	91	2418
A10	1.5	0.15	88	925	90	2405
A11	1.8	0.18	87	915	89	2379
A12	2	0.2	86	905	88	2353
A13	2.5	0.25	66	878	67	2283
A14	3	0.3	62	869	63	2259
B1	0	0	46	860	47	2236
B2	0.01	0.0001	63	870	64	2262
B3	0.05	0.0005	65	880	66	2288
B4	0.08	0.0008	66	904	67	2350
B5	0.1	0.001	92	925	94	2405
B6	0.5	0.005	94	930	96	2418
B7	0.8	0.01	92	927	94	2410
B8	1	0.05	93	924	95	2402
B9	1.3	0.1	90	935	92	2431
B10	1.5	0.15	89	930	91	2418
B11	1.8	0.18	88	920	90	2392
B12	2	0.2	87	910	89	2366
B13	2.5	0.25	67	883	68	2296
B14	3	0.3	63	874	64	2272
C1	0	0	48	868	49	2257
C2	0.01	0.0001	65	878	66	2283
C3	0.05	0.0005	67	888	68	2309
C4	0.08	0.0008	68	912	69	2371
C5	0.1	0.001	94	933	95	2426
C6	0.5	0.005	96	938	97	2439
C7	0.8	0.01	94	935	95	2431
C8	1	0.05	95	932	96	2423
C9	1.3	0.1	92	943	94	2452
C10	1.5	0.15	91	938	93	2439
C11	1.8	0.18	90	928	92	2413
C12	2	0.2	89	918	91	2387
C13	2.5	0.25	69	891	70	2317
C14	3	0.3	65	882	66	2293

[0028] 表2から明らかなように、電解液にLiOHとアルミニウム化合物が共に添加されない場合は、添加されている場合に比較して、空気電池ではP値が50%以下と低く、アルカリ乾電池でもP(%)値は50%以下と低い。なお、表2には示していないが、電解液がアルミニウム化合物を含まず、LiOHのみを含む場合は、亜鉛合金中のアルミニウムが電解液中に溶出する際に、Zn、OおよびKを含む導電性の被膜を破ってしまう。また、電解液がLiOHを含まず、アルミニウム化合物のみを含む場合は、亜鉛合金表面に不働態被膜を形成する。これらの理由によって、空気電池およびアルカリ乾電池のP(%)値はいずれも50%以下と低い。

以上から明らかなように、少なくともアルミニウムを含有した亜鉛合金を活物質として含む負極、アルカリ電解液、および正極を備えた空気電池およびアルカリ乾電池においては、前記アルカリ電解液にLiOHとアルミニウム化合物が添加されることによって、高率放電時において高放電容量を得ることができる。

[0029] LiOHとアルミニウム化合物の添加量としては、LiOHおよびアルミニウム化合物の負極合剤中の割合がそれぞれ、0.1wt%および0.001wt%より小さい場合や2wt%および0.2wt%より大きい場合は、P(%)値が60%台である。しかし、LiOHおよびアルミニウム化合物の割合がそれぞれ、0.1～2wt%および0.001～0.2wt%であれば、P(%)値は85%以上と高く、高率放電特性に優れることがわかる。さらに、LiOHおよびアルミニウム化合物の割合がそれぞれ0.1～1wt%および0.001～0.05wt%であればP値は92%以上と高く、高率放電特性により好ましい。

ここで、負極合剤中のLiOHの割合0.1～2wt%は、亜鉛合金100重量部当たり0.15～3重量部に相当する。また、負極合剤中のアルミニウム化合物の割合0.001～0.2wt%は、亜鉛合金100重量部当たり0.0015～0.3重量部に相当する。

[0030] また、負極に用いる亜鉛合金に添加されるAl、Bi、In、Ca、Sn、Pbの各元素の亜鉛への添加量としては、20ppm～5000ppm範囲であれば効果的にガス発生を防ぐことができる。50ppm～1000ppm範囲であれば、さらに有効的にガス発生を抑制することができる。

[0031] 《実施例2》

次に、負極に、Al、BiおよびInを含む合金を用いて、前記と同様にして空気電池

およびアルカリ乾電池を作製した。電解液の添加物および電解液の亜鉛合金に対する重量比を表3に示す。なお、実施例1では、電解液の亜鉛合金に対する重量比は0.5である。

これらの電池を、20°C、相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、空気電池は165mA、アルカリ乾電池は1050mAの電流で放電して、放電容量C1を求めた。上と同様にして各電池の負極のZn重量から、理論容量C2を計算し、放電容量C1の理論容量C2に対する比率P(%)を算出した。また、空気電池は2mA、アルカリ乾電池は45mAの電流で放電して電池容量を求めた。これらの結果を表3に示す。

[0032] [表3]

材料	電解液の添加物		電解液/亜鉛合金 (重量比)	空気電池		アルカリ乾電池	
	LiOH (wt%)	Al(OH) ₃ (wt%)		P(%)	放電容量 (mAh)	P(%)	放電容量 (mAh)
A7	0.21	0.001	0.05	82	921	84	2579
A7	0.21	0.001	0.08	85	923	87	2584
A7	0.21	0.001	0.1	90	925	92	2590
A7	0.21	0.001	0.8	91	925	93	2590
A7	0.21	0.001	1.5	92	920	94	2576
A7	0.21	0.001	2	93	910	95	2548
A7	0.21	0.001	2.5	94	720	96	2016
A7	0.21	0.001	3	94	500	96	1400
B7	0.21	0.001	0.05	83	926	85	2592
B7	0.21	0.001	0.08	86	928	88	2597
B7	0.21	0.001	0.1	91	930	93	2603
B7	0.21	0.001	0.8	92	930	94	2603
B7	0.21	0.001	1.5	93	925	95	2589
B7	0.21	0.001	2	94	915	96	2561
B7	0.21	0.001	2.5	95	724	97	2026
B7	0.21	0.001	3	95	503	97	1407
C7	0.21	0.001	0.05	85	933	86	2612
C7	0.21	0.001	0.08	88	935	89	2618
C7	0.21	0.001	0.1	93	937	94	2624
C7	0.21	0.001	0.8	94	937	95	2624
C7	0.21	0.001	1.5	95	932	96	2610
C7	0.21	0.001	2	96	922	97	2581
C7	0.21	0.001	2.5	97	729	98	2042
C7	0.21	0.001	3	97	507	98	1418

[0033] 表3から明らかのように、亜鉛合金に対する全電解液の重量比が、0.1より小さい場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれのP(%)値がともに80%台にとどまり、亜鉛合金に対する全電解液の重量比が、2より大きい場合は、空気

電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流2mAおよび45mAにおける放電容量が、それぞれ750mAh以下および2100mAh以下となった。

[0034] 以上より、亜鉛合金に対する全電解液の重量比が、0.1～2の範囲では空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれのP(%)値が、90%以上と良好であり、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流2mAおよび45mAにおける放電容量が、それぞれ900mAh以上および2500mAh以上と良好であることがわかった。さらに、亜鉛合金に対する全電解液の重量比が0.1～0.8の範囲であればより高容量の電池が得られる。

[0035] また、負極に用いる亜鉛合金に添加されるAl、Bi、In、Ca、Sn、Pbの各元素の亜鉛への添加量としては、20ppm～5000ppm範囲であれば効果的にガス発生を防ぐことができる。50ppm～1000ppm範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

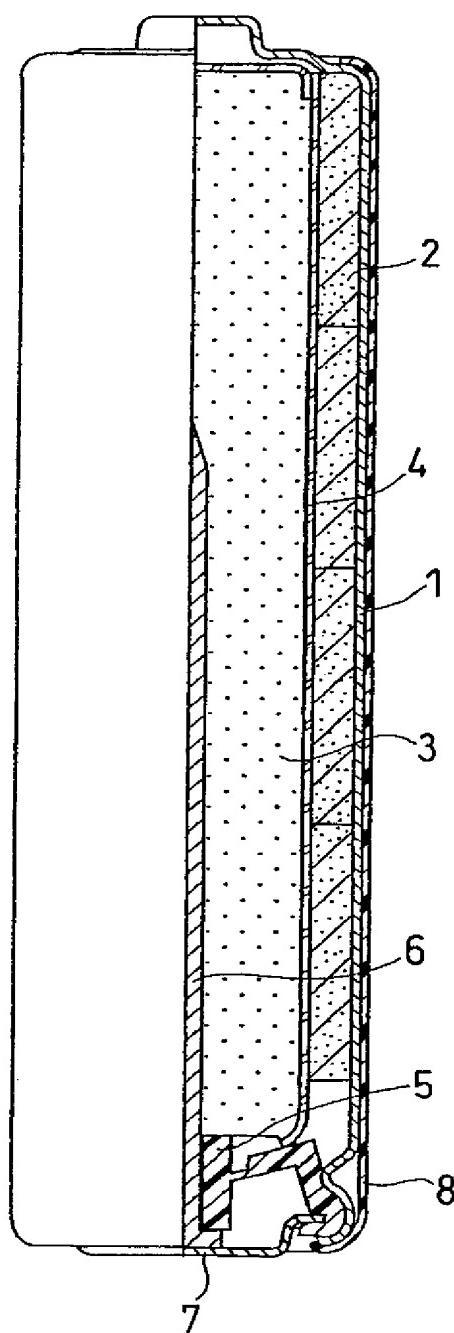
産業上の利用可能性

[0036] 本発明は、負極活物質としてアルミニウムを含有する亜鉛合金を用いる空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池に適用されるものである。

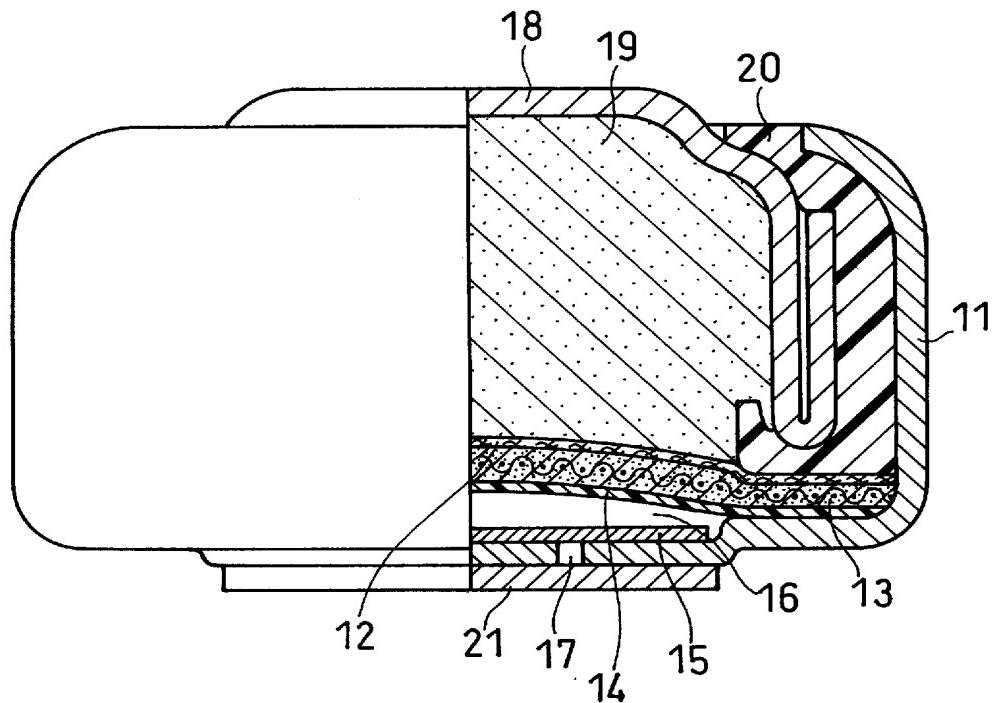
請求の範囲

- [1] 少なくともアルミニウムを含有する亜鉛合金を活物質として含む負極合剤を有する負極、アルカリ電解液、および正極を備え、前記アルカリ電解液が、KOH水溶液、および前記KOH水溶液に溶解したLiOHとアルミニウム化合物を含むことを特徴とするアルカリ電池。
- [2] 前記負極合剤中の電解液に含まれるLiOHおよびアルミニウム化合物の量は、それぞれ負極合剤の0.1～2wt%および0.001～0.2wt%である請求項1記載のアルカリ電池。
- [3] 前記負極合剤中の電解液に含まれるLiOHおよびアルミニウム化合物の量は、それぞれ前記亜鉛合金100重量部当たり0.15～3重量部および0.0015～0.3重量部である請求項1記載のアルカリ電池。
- [4] 全アルカリ電解液の、負極の亜鉛合金に対する重量比率は、0.1～2である請求項1または2記載のアルカリ電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M6/06, 4/06, 4/42, 4/62, 12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M6/06, 4/06, 4/42, 4/62, 12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-135776 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 01 June, 1993 (01.06.93), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2004-14306 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2005 (18.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JP 2002-501287 A (Maikurorin Erushi), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text & US 6060196 A1 & US 5707499 A1 & US 6042704 A1 & EP 1078411 A & EP 859875 A & WO 99/35704 A1 & WO 97/13007 A1</p>	1-4

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M6/06, 4/06, 4/42, 4/62, 12/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M6/06, 4/06, 4/42, 4/62, 12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-135776 A(日立マクセル株式会社), 1993.06.01, 全文(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-14306 A(三井金属鉱業株式会社), 2004.01.15, 全文(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-501287 A(マイクロソルジャー), 2002.01.15, 全文 &US 6060196 A1&US 5707499 A1&US 6042704 A1&EP 1078411 A &EP 859875 A&WO 99/35704 A1&WO 97/13007 A1	1-4

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4 X 9351

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477